

УДК 674.815-41:630.824.834

Н.И.Коршунова, И.С.Шекалева  
Н.В.Палихова  
(Уральский лесотехнический институт)

## ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Основным источником выделения формальдегида из древесно-стружечных плит (ДСП) является карбамидоформальдегидное связующее. Целью работы является изучение процессов выделения формальдегида из карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО), полученных при различном мольном соотношении карбамида и формальдегида и отвержденных при разных температурах.

Процесс выделения формальдегида изучали на установке, аналогичной описанной в работе [1]. Навеску КФО в пределах 0,1...0,3 г, смешанную с отвердителем (1% хлористого аммония к сухому остатку КФО), наносили кисточкой на дно конической колбы объемом 150 мл и помещали для отверждения в баню с определенной температурой. Скорость просасывания воздуха над поверхностью связующего 0,25 л/мин. Выделяющийся при отверждении формальдегид улавливали водой в двух стандартных поглотителях с пористой перегородкой, раствор анализировали по методу с хромотроповой кислотой. Количество выделившегося формальдегида относили к единице навески связующего (1 г). Время отверждения – от 10 до 40 мин.

Были синтезированы КФО по технологии смолы марки КФ-МТ при разном мольном соотношении исходных компонентов. Свойства полученных олигомеров приведены в табл.1. Анализ табл.1 показывает, что массовая доля свободного формальдегида, содержащаяся в КФО, существенно зависит от мольного соотношения карбамида и формальдегида и уменьшается от

Таблица 1

Свойства карбамидоформальдегидных олигомеров

Мольное соотношение карбамида и формальдегида	Массовая доля		Вязкость условная по ВЗ-4, с	Время желатинизации с 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	
	сухого остатка, %	свободного $\text{CH}_2\text{O}$ , %		при 100°C, с	при 20°C, ч
1 : 1,1	62,9	0,046	28	70	8
1 : 1,2	61,4	0,11	33	70	8
1 : 1,3	59,4	0,17	17	55	8

Примечания:

1. Концентрация водородных ионов при всех мольных соотношениях равна 7,5.
2. Смешиваемость с водой в соотношении по объему 1:2 полная.

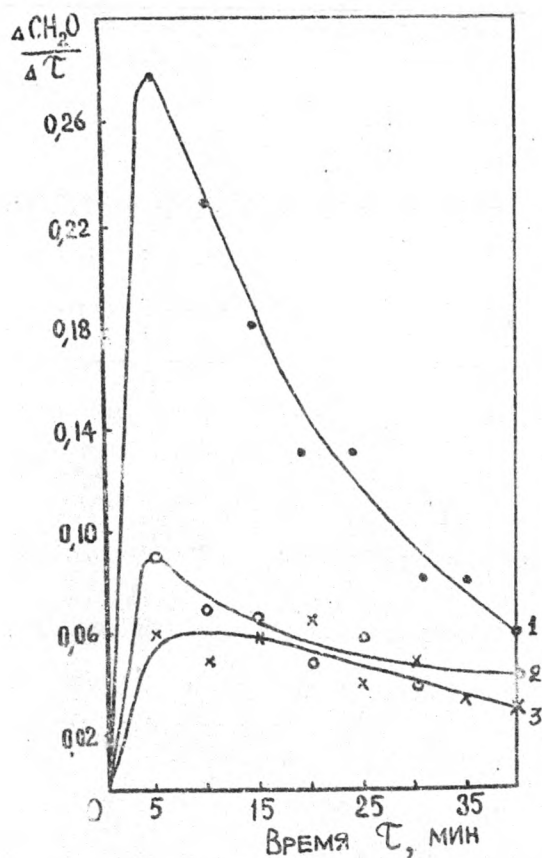
0,17 до 0,046% при снижении мольного соотношения от 1:1,3 до 1:1,1. Как и следовало ожидать, при отверждении КФО, полученного при мольном соотношении карбамида и формальдегида 1:1,3, выделяется значительно больше формальдегида, чем из КФО, полученного при других мольных соотношениях (табл.2). Дифференцированием интегральных кривых получены дифференциальные кривые (рисунок), которые наглядно характеризуют процесс выделения формальдегида во времени и позволяют оценить его количественно. Наиболее интенсивно процесс выделения формальдегида, следовательно и процесс отверждения олигомера, происходит через 5...10 мин после начала нагревания.

Таблица 2

Выделение формальдегида, мг/г, в процессе отверждения КФО при температуре 100°C в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов

Время отверждения, мин	Карбамид : формальдегид			Олигомер промышленного производства
	1:1,1	1:1,2	1:1,3	
10	0,052	0,058	0,193	0,170
20	0,119	0,122	0,350	0,350
30	0,216	0,186	0,630	0,400
40	0,274	0,271	0,706	0,440

ДСП, отпрессованные с использованием в качестве связующих синтезированных олигомеров, имели плотность 650...750 кг/м<sup>3</sup>, что позволяет отнести их согласно ГОСТ 10632-77 к плитам марки П-1. Санитарно-гигиеническая характеристика плит приведена в табл.3. Количество формальдегида, определенное по методу WKI при температуре 22,5±2,5°C, выделившееся на вторые и пятнадцатые сутки после изготовления ДСП, характеризует влияние на этот процесс мольного соотношения исходного КФО. Наименьшее количество формальдегида выделяется из ДСП на КФО, полученном при мольных соотношениях 1:1,2, 1:1,1 и содержащем минимальное количество свободного формальдегида (см.табл.1). Снижение моль-



Выделение формальдегида при отверждении карбамидо-формальдегидных олигомеров, полученных при мольных соотношениях карбамида и формальдегида:

- 1 - 1 : 1,3,
- 2 - 1 : 1,2,
- 3 - 1 : 1,1

ного соотношения исходных компонентов в КФО приводит к некоторому увеличению разбухания и уменьшению прочности плит, однако эти показатели находятся в пределах требований ГОСТ 10632-77.

Таблица 3

Влияние мольного соотношения исходных компонентов  
КФО на выделение формальдегида из ДСП

Мольное соотношение карбамида и формаль- дегида	Выделение $\text{CH}_2\text{O}$ , мг/100 г	
	на 2 сутки	на 15 суток
1 : 1,1	$5,99 \pm 1,11$	$5,17 \pm 0,07$
1 : 1,2	$7,48 \pm 1,65$	$7,41 \pm 1,85$
1 : 1,3	$8,45 \pm 0,69$	$7,92 \pm 2,44$
1 : 1,66	$39,9 \pm 0,94$	$35,6 \pm 0,57$

Известно [2], что в процессе отверждения с поверхности олигомера выделяется незначительное количество формальдегида по сравнению с тем, которое остается в массе отвержденного полимера. Исследован процесс отверждения промышленных образцов смолы марки КФ-МТ при различных температурах с дальнейшей абсорбцией водой формальдегида из массы отвержденной смолы при температуре 90°C (в этих условиях возможен процесс гидролиза смолы). Обнаружено (табл.4), что с возрастанием температуры отверждения увеличивается количество формальдегида, выделившегося с поверхности навески, и уменьшается количество формальдегида, оставшееся в массе. С повышением температуры процесс отверждения происходит быстрее и более полно, это приводит к повышению устойчивости отвержденной смолы к гидролизу. При температуре отверждения КФО 160°C может быть получен полимер, наиболее устойчивый к внешним воздействиям. Количество выделившегося при отверждении с поверхности образцов формальдегида может служить характеристикой глубины процесса отверждения.

Таблица 4

Влияние температуры на выделение формальдегида при отверждении и гидролизе смолы марки КФ-МТ

Температура отверждения, °С	Количество формальдегида, мг/г, выделившееся		
	при отверждении в течение 40 мин	при гидролизе в течение 40 мин	при кислотном гидролизе в те- чение 20 мин
100	0,44	16,4	112,25
120	0,34	6,4	—
140	0,81	3,8	98,16
160	1,66	2,7	99,00

## Литература

1. Глухих В.В., Коршунова И.И., Мухина И.В. Изучение процессов выделения формальдегида из карбамидных полимеров // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1987. Вып. XI. С. 45-50.
2. Доронин Ю.Г., Пригоровская Г.В. Санитарно-химические свойства синтетических смол и материалов на их основе // ВНИПИЭИ леспром. Плиты и фанера. 1984. Вып. 5. С. 16-27.

УДК 674.1.02.022:676.15.021

Г.И.Царев, Н.А.Громова, Г.Н.Цветкова  
(Ленинградская лесотехническая академия),  
Г.И.Голубев, Э.И.Кукушкин  
(Котласский ЦБК)

## ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ЦБК В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП

Проведенными нами ранее исследованиями [1, 2] в лабораторных условиях было показано, что применение некоторых отходов, образующихся при химической переработке древесины, позволяет повысить термостабильность древесины в процессе